

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-010835

(43)Date of publication of application : 20.01.1984

(51)Int.Cl.

G01N 21/65

(21)Application number : 57-119636

(71)Applicant : KOMATSU LTD

(22)Date of filing : 09.07.1982

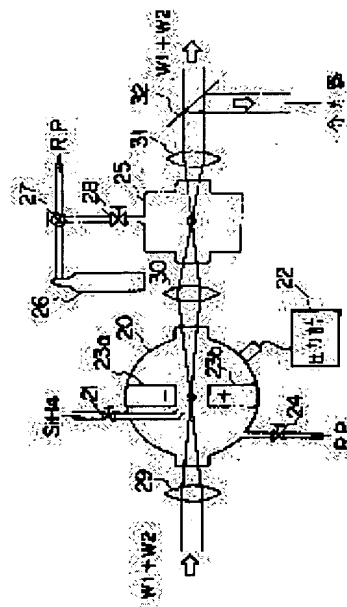
(72)Inventor : KAJIYAMA KOICHI
MORO NORIO
SAJIKI KAZUAKI
YAMAGUCHI TADAYOSHI

(54) QUANTITATIVE DETERMINATION OF HYDROGEN CONCENTRATION USING KERR'S SPECTROSCOPIC METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To measure hydrogen concentration with high accuracy, by utilizing a rotation level of the hydrogen instead of a vibration level thereof and measuring the number of vibrations of anti-Stokes light.

CONSTITUTION: A substance to be measured containing H_2 e.g. SiH_4 is put in a plasma chamber 20. further, electric discharge is performed between electrodes 23a and 23b, and with respect to a peak ratio of H_2 to a reference substance (C_2H_6 or C_6H_6 is preferable) a YAG laser (frequency ω_1) is irradiated together with a dye laser (frequency ω_2) and then, light from a chamber 20 is irradiated to the reference substance put in a reference cell 25 from a bomb 26. The spectral intensity at every wavelength of the laser light ($\omega_1 + \omega_2$) separated by a dichroic mirror 32 is measured by a spectroscope and the peak ratio of H_2 to the reference substance 26 is measured. At this time, a highly accurate analysis is made possible in preference to the utilization of $4,169cm^{-1}$ H_2 vibration level because $993cm^{-1}$ C_2H_6 vibration level or $991cm^{-1}$ C_6H_6 rotation level is approximate to $1,034cm^{-1}$ H_2 rotation level.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—10835

⑮ Int. Cl.³
G 01 N 21/65

識別記号

庁内整理番号
7458—2G

⑯ 公開 昭和59年(1984)1月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ カース分光法を用いた水素濃度定量分析方法

⑰ 特 願 昭57—119636

⑱ 出 願 昭57(1982)7月9日

⑲ 発 明 者 梶山康一
平塚市高村203

⑳ 発 明 者 茂呂則夫
大和市上草柳3—13—1

㉑ 発 明 者 棧敷一明
藤沢市鶴沼2336

㉒ 発 明 者 山口忠義
平塚市北金目1214—7

㉓ 出 願 人 株式会社小松製作所
東京都港区赤坂2丁目3番6号

㉔ 代 理 人 弁理士 木村高久

明 細 書

1. 発明の名称

カース分光法を用いた水素濃度定量分析方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水素を含む被測定物質が充填された第1の系と基準物質が充填された第2の系に励起用の第1のレーザ光と前記被測定物質および前記基準物質のストークス振動数をともに含む第2のレーザ光とを合せて加え、前記第1の系および第2の系から放出された前記被測定物質に対応するレーザ光と前記基準物質に対応するレーザ光との強度比から前記被測定物質の水素濃度を検出するようにしたカース分光法を用いた水素濃度定量分析方法において、前記ストークス振動数は水素の回転準位にもとづいて決定されることを特徴とするカース分光法を用いた定量分析方法。

(2) 前記基準物質はエタンガスである特許請求の範囲第(1)項記載のカース分光法を用いた水素濃度定量分析方法。

(3) 前記基準物質はベンゼンガスである特許請

求の範囲第(1)項記載のカース分光法を用いた水素濃度定量分析方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明はカース分光法を用いた水素濃度定量分析方法および装置に関する。

カース分光法は、高出力レーザおよびダイレーザの発達にともなって進歩してきた非線形ラマン分光法の1種で、通常のラマン分光法と比較して 10^{-5} 倍程度の検出感度を有していることからしてその応用面に多くの期待がもたれている。

このカース分光法の原理を簡単に説明すると次のようになる。第1図に示すように物質(ラマン活性分質)RMに振動数 ω_1 の励起レーザ光と、物質RMのストークス光と同じ振動数(ストークス振動数) ω_2 ($=\omega_1 - \Omega$ 、ただし Ω は物質RMの分子の固有振動数)のレーザ光とを合せて照射すると、物質RMの反ストークス光(振動数 $\omega_3 = \omega_1 + \Omega$)が共鳴的に極めて強力、かつビーム状に発生する。この現象は第2図のエネルギーダイアグラムに示すように4光子過程としてとらえる

ことができる。またこのときの反ストークス光の強度 I_s は

$$I_s \propto I_i^2 \cdot \gamma_i \cdot N^2 \quad \dots\dots (1)$$

(ただし、 N は物質 RM の密度、 I_i は振動数 ω_i のレーザ光の強度、 I_s は振動数 ω_s のレーザ光の強度)

で与えられる。したがって上記反ストークス光の強度 I_s を検出すれば物質 RM の濃度を検出することができる。

ところで、このカース分光法による検出光は、実際には励起レーザ光の強度の変動や光学系の条件等で大きく変動するため、従来のカース分光法を用いた定量分析装置(濃度測定装置)は既知の基準物質が入れられているレファレンスセルからの信号を基準として被測定系からの信号強度を補正し、これによって濃度を測定するようにしている。そして被測定物質の信号強度を基準物質の信号強度を同時に測定するためには基準物質としてラマン波数(ストークス振動数に対応する)が被測定物質の近傍(80 cm^{-1} の範囲内)にあること

が要求される。

かかるカース分光法を用いて水素濃度を測定する場合を考えると水素分子は振動単位が 4169 cm^{-1} と他の物質と比較して非常に高いため上記条件を満足する適当な基準分質は存在せず、基準物質を用いて測定することはできなかった。基準物質による補正を行わないと測定値は励起レーザ光の強度の変動や光学系の条件を含んだものとなり、精度において問題があった。

この発明は上述した点に鑑みてなされたもので、高精度の水素濃度が測定可能なカース分光法を用いた水素濃度測定方法を提供することを目的とする。

この発明によれば、水素の振動単位に代えて回転単位を利用して水素濃度を測定することを提案する、一般に物質の濃度測定にカース分光法を用いる場合には被測定物質の振動単位で生じる反ストークス光を利用している。しかし、振動単位で生じる反ストークス光よりは信号強度が弱い回転単位でも同様に反ストークス光がカース分光法

において発生することが知られている。この回転単位での反ストークス光は振動単位の反ストークス光と比較してかなり低波数側に生じる。そこでこの発明ではカース分光法を用いた水素濃度の測定方法において、回転単位の反ストークス光を用いている。これによって所定の条件を満足した基準物質を選択することができ、水素濃度の測定を高精度で行うことができる。

以下、この発明の一実施例を添付図面を参照して詳細に説明する。

第3図はこの発明を実施する測定系の1例を示したもので、セルAは被測定物質である水素を含む被測定物質充填用のセル、セルBは基準物質充填用のセルである。この実施例では励起用レーザ光としてYAGレーザ光(波長 532 nm) YAGを用い、この励起用レーザ光YAGとともに測定系に加える他のレーザ光として水素の回転単位でのストークス光の波長を含む広帯域のダイレーザ光Dyeを用いる。またセルBに充填される基準物質としては C_2H_6 (エタン) ガスまたは C_6H_6 (ベンゼン)

ガスが用いられる。このエタンガスおよびベンゼンガスのラマン波数を水素のラマン波数との関係のもとに表に示すと、第1表のようになる。

第 1 表

H_2 (水素) 振動単位	4169 cm^{-1}
回転単位	1034 cm^{-1}
H_2H_6 (エタンガス)	993 cm^{-1}
C_6H_6 (ベンゼンガス)	991 cm^{-1}

表から明らかなように基準物質として用いるエタンガスまたはベンゼンガスは、水素の振動単位でのラマン波数と比較して大きく異っているが回転単位でのラマン波数と比較してみると所定の範囲(80 cm^{-1} 以内)に入っている。

YAGレーザ光YAGはミラー12で反射されてダイクロイックミラー13に導かれ、またダイレーザ光Dyeはダイクロイックミラー13にYAGレーザ光YAGと直角な方向から加えられる。ダイクロイックミラー13はYAGレーザ光YAGを反射させるとともにダイレーザ光Dyeを透過させるもので、

YAG レーザ光 YAG とダイレーザ光 Dy_e はこのダイクロイックミラー 13 により合成される。この合成光はレンズ 14、セル A、レンズ 15、レンズ 16、セル B、レンズ 17、プリズム 18 を介して分光器 19 に加えられ、デテクタ 19 a によって検出される。ここでデテクタ 19 a は分光器 19 によって受光された光を各波長毎にそれぞれ異なるチャンネルで同時に検出するいわゆるマルチチャンネルのデテクタが用いられる。なお、レンズ 14、15、16、17 はレーザ光収束用または再収束用または再収束用のレンズで、レーザ光の収束性が保たれるのであれば必ずしも必要ではない。

第 4 図は、第 3 図に示した装置による測定例を示したものである。このグラフは横軸に波長を示し、縦軸に信号強度を示す。第 4 図に示すグラフにおいて、ピーク (A) は水素 H₂ の回転単位によるものである。またピーク (B) は基準物質によるものである。このピーク (A) と (B) の強度比から被測定物質の水素濃度を知ることができる。なお絶対濃度の

校正は、別の方法で測定した濃度既知の被測定物質を用いて基準物質との比を測定し、この比を基準として行う。

第 5 図は、シランガス SiH₄ 中でのプラズマ放電による水素濃度の変化を測定する装置にこの発明を適用した場合の一実施例を示したものである。プラズマチャンバー 20 には弁 21 を介してシランガス SiH₄ が充填される。そしてこのときのシランガス SiH₄ の絶対圧が圧力計 22 によって計測される。なお電極 23 a、23 b はプラズマ用電極、弁 24 はプラズマチャンバー 20 内のガス排出用の弁である。またレファレンスセル 25 には CO ボンベ 26 から弁 27、28 を介して基準物質であるエタンガスまたはベンゼンガスが充填される。

この状態でレーザ光 (YAG レーザ光 YAG とダイレーザ光 DYC の合成合光) $\omega_1 + \omega_2$ をレンズ 29 で収束してプラズマチャンバー 20 内に照射し、プラズマチャンバー 20 を通過した光をレンズ 30 で再収束させてレファレンスセル 25 に照射し、レファレンスセル 25 を通過し、レンズ 31 で収

束された光のうち反ストークス光に関するものはダイクロイックミラー 32 でレーザ光 $\omega_1 + \omega_2$ と分離され図示しない分光器に導かれる。分光器ではマルチチャンネルで各波長毎の受光強度を測定することにより第 5 図に示すようなグラフを得る。このときの被測定物質 (H₂) と基準物質 (C₂H₅ または C₆H₆) のピーク比が以下の水素濃度測定の基準となる。

次にプラズマチャンバー 20 の電極 23 a、23 b 間で放電を起し、このときの被測定物質 (H₂) と基準物質 (C₂H₅ または C₆H₆) ピーク比を測定する。ところでプラズマチャンバー内の水素濃度は放電により変化するがレファレンスセル内の C₂H₅ または C₆H₆ 濃度は変化していない。したがって上記ピーク比から水素濃度変化を測定することができる。

なお上記実施例ではシランガス中でのプラズマ放電中における水素濃度の変化の測定にこの発明を適用した場合を示したが、これはあくまでも 1 例を示したもので、この発明は種々の定量分析分野に適用できることを理解すべきである。例えば

エンジン内の燃焼過程の水素濃度の定量的分析にもこの発明は有効である。

また第 3 図、第 5 図にも示した実施例においていずれも入力レーザ光に対して被測定物質系 (セル A またはプラズマチャンバー 20)、基準物質系 (セル B またはレファレンスセル 25) の順に配設したが、この逆にしてもよい。すなわち入力レーザ光がまず基準物質系を通り、次に被測定物質系に入力するように構成してもよい。

またこの発明で用いる基準物質としてはラマン振動数が回転単位における水素のラマン振動数に充分近いもの (励起レーザ光とともに加える他のレーザ光でカバーできるもの) であればいかなるものでも使用できる。

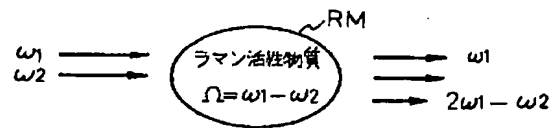
以上説明したようにこの発明によれば水素濃度を高精度で測定することができ、また回転単位でのラマン振動数を用いているので測定周波数は低周波数側に移行し測定が容易になるという効果がある。

4. 図面の簡単な説明

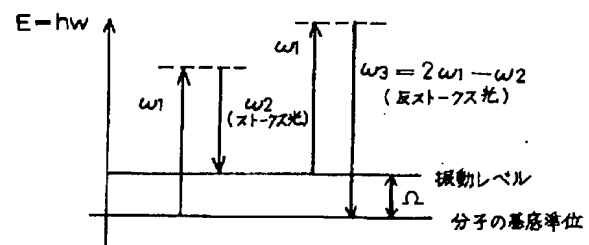
第1図、第2図はこの発明で用いるカーズ分光法の原理を説明する図、第3図はこの発明の一実施例を説明する図、第4図はこの発明による測定例を示すグラフ、第5図はこの発明の他の実施例を示す図である。

12…ミラー、13、32…ダイクロイックミラー、19…分光器、20…プラズマチャンバー、25…レファレンスセル、A、B…セル。

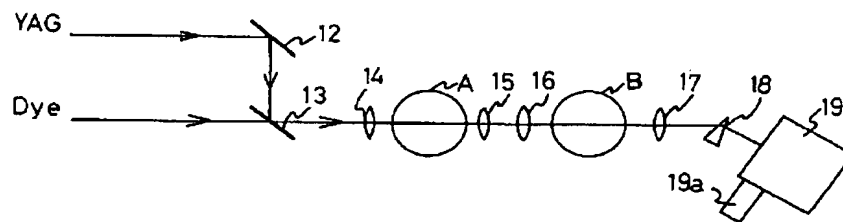
第1図



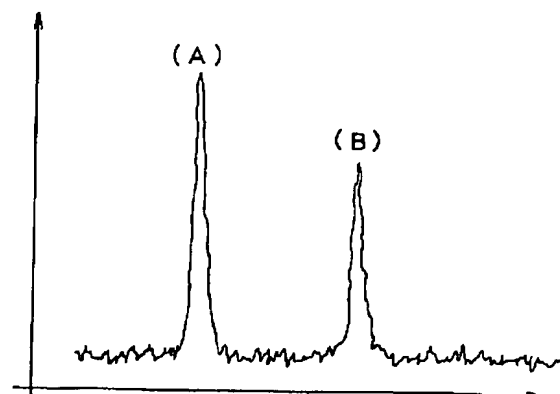
第2図



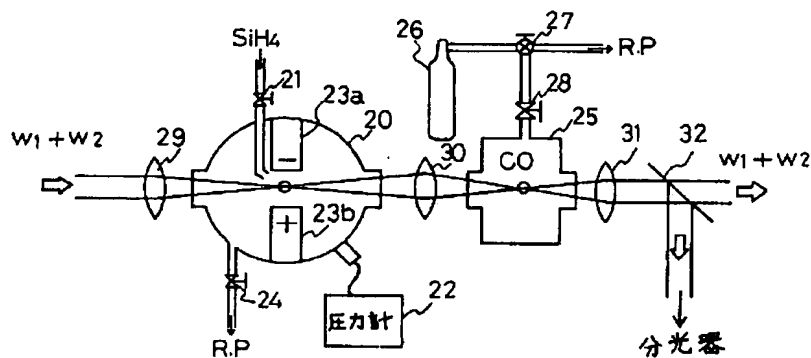
第3図



第4図



第5図



特許庁長官 殿

昭和57年11月26日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第119636号

2. 発明の名称

カース分光法を用いた水素濃度定値分析方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(123) 株式会社小松製作所

4. 代理人

(〒104) 東京都中央区銀座2丁目11番2号

銀座大作ビル6階 電話 03-545-3508(代表)

7105 弁護士 木村 高久



5. 補正の対象

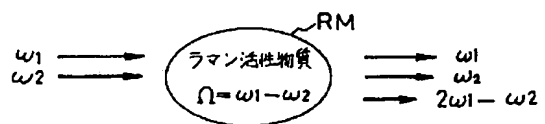
明細書の発明の詳細な説明の欄および図面

特許庁

6. 補正の内容

- (1) 本願の明細書、第2ページ第9行の「 10^{-8} 倍」を「 10^8 倍」に訂正する。
- (2) 同、第8ページ第12行の「COポ」を「ガスポ」に訂正する。
- (3) 同、第9ページ第5行の「第5図」を「第4図」に訂正する。
- (4) 本願の明細書に添付した図面の第1図及び第5図を別紙の通り訂正する。

第 1 図



第 5 図

